

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-059468  
(43)Date of publication of application : 09.03.1993

---

(51)Int.CI. C22C 9/06

---

(21)Application number : 03-119014 (71)Applicant : NIKKO KYODO CO LTD  
(22)Date of filing : 24.04.1991 (72)Inventor : SO HIDEHIKO  
TSUJI MASAHIRO

---

## (54) COPPER ALLOY FOR CONDUCTIVE SPRING

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a copper alloy having high strength and high conductivity and excellent in stress relaxation property, thermal peeling resistance of plating, silver plating suitability, and stress corrosion cracking resistance. CONSTITUTION: The alloy is an alloy which has a composition containing 0.5-4.0% Ni, 0.1-1.0% Si, 0.01-0.1% Mg, ≤ 0.0015% S, and ≤0.0015% O or further containing, as accessory components, 0.005-1.0% of one or ≥2 elements among P, B, As, Fe, Co, Cr, Al, Sn, Ti, Zr, In, and Mn and further an alloy which has a composition containing, besides the above components, 0.01-15% Zn. This alloy can be used for terminal, connector, relay, switch, etc.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.08.1993  
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.09.1998  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 10-16794  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 23.10.1998  
[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-59468

(43)公開日 平成5年(1993)3月9日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 22 C 9/06

識別記号

府内整理番号

6919-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全8頁)

(21)出願番号	特願平3-119014	(71)出願人	000231109 日本鉱業株式会社 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
(22)出願日	平成3年(1991)4月24日	(72)発明者	宗秀彦 神奈川県高座郡寒川町倉見三番地 日本鉱業株式会社倉見工場内
		(72)発明者	辻正博 神奈川県高座郡寒川町倉見三番地 日本鉱業株式会社倉見工場内
		(74)代理人	弁理士 小松秀岳 (外2名)

(54)【発明の名称】導電性ばね用銅合金

(57)【要約】

【目的】端子、コネクター、リレー、スイッチ等に用いられる導電性ばね用銅合金に関する。

【構成】Ni: 0.5~4.0%、Si: 0.1~1.0%、Mg: 0.01~0.1%、S: 0.001~0.05%以下、O: 0.0015%以下、あるいはさらに副成分としてP、B、As、Fe、Co、Cr、Al、Sn、Ti、Zr、In、Mnの1種又は2種以上を0.005~1.0%を含有するもの、さらには上記のそれぞれにZn: 0.01~1.5%含有する合金である。

【効果】高強度、高導電で、応力緩和特性、めっき耐熱剥離性、銀めっき性、対応力腐食割れ性が良好な銅合金である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ni : 0. 5~4. 0% (重量%、以下同じ)、Si : 0. 1~1. 0%、Mg : 0. 01~0. 1%、S : 0. 0015%以下、O : 0. 0015%以下、残部Cuからなることを特徴とする導電性ばね用銅合金。

【請求項2】 Ni : 0. 5~4. 0%、Si : 0. 1~1. 0%、Mg : 0. 01~0. 1%、Zn : 0. 01~1. 5%、S : 0. 0015%以下、O : 0. 0015%以下、残部Cuからなることを特徴とする導電性ばね用銅合金。

【請求項3】 Ni : 0. 5~4. 0%、Si : 0. 1~1. 0%、Mg : 0. 01~0. 1%、S : 0. 0015%以下、O : 0. 0015%以下、さらに副成分としてP、B、As、Fe、Co、Cr、Al、Sn、Ti、Zr、In、Mnのうち1種又は2種以上を0. 05~1. 0%含有し、残部Cuからなることを特徴とする導電性ばね用銅合金。

【請求項4】 Ni : 0. 5~4. 0%、Si : 0. 1~1. 0%、Mg : 0. 01~0. 1%、Zn : 0. 01~1. 5%、S : 0. 0015%以下、O : 0. 0015%以下、さらに副成分としてP、B、As、Fe、Co、Cr、Al、Sn、Ti、Zr、In、Mnのうち1種又は2種以上を0. 005~1. 0%含有し、残部Cuからなることを特徴とする導電性ばね用銅合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は端子、コネクター、リレー、スイッチ等に用いられる導電性ばね用銅合金に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、これらばね用銅合金としては、黄銅、りん青銅が広く用いられており、一部高強度が要求されるものにはチタン銅、ベリリウム銅が用いられていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 近年、機器、部品の小型化により、強度、ばね特性の高いものが求められており、特にばね特性の長期信頼性という観点からは応力緩和特性の良好な材料が求められている。又、応力緩和特性を良好にするには使用時の部品の温度上昇を極力防ぐ必要があるため、放熱性の良好な、即ち電気伝導度の高い材料が求められている。

【0004】 さらにはSnめっき、はんだめっきの耐熱剥離性が良好であり、又水分の存在下におけるマイグレーション現象のない高信頼性材料が求められている。これらの要求特性に対し、黄銅は低コストだが強度、ばね性に劣っており、応力腐食割れ感受性も高い。又、りん青銅、チタン銅は電気伝導度が低く、ベリリウム銅は高価であり、それぞれ一長一短があった。

【0005】 そこで、近年多くの合金が提示されているが、その中でもCu-Ni-Si系合金が強度、導電性とも優れているため注目されている。特にU.S.P. 4,594,221 (特開昭61-250134) に示されているように、Mgを添加すると応力緩和特性がさらに改善されるため、ばね材として好適な材料である。しかし、本合金はMgを添加することにより、めっきの耐熱剥離性が著しく劣化することがわかつており、改善が求められていた。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】かかる状況に鑑み、Cu-Ni-Si-Mg系合金について研究を行った結果、ばね材として全ての諸特性を満足する合金を得るに至った。

【0007】 すなわち、本発明は、Ni : 0. 5~4. 0%、Si : 0. 1~1. 0%、Mg : 0. 01~0. 1%、S : 0. 0015%以下、O : 0. 0015%以下、残部Cuからなる銅合金あるいは上記にさらにP、B、As、Fe、Co、Cr、Al、Sn、Ti、Zr、In、Mnのうち1種又は2種以上を0. 005~1. 0%含有する銅合金、さらには上記両合金にそれぞれさらにZn : 0. 01~1. 5%含有する導電性ばね用合金である。

【0008】 本発明合金の各成分限定理由を以下に示す。Ni含有量を0. 5~4. 0%とする理由は、Niは時効処理によりSiと金属間化合物を生成し、強度、導電性をともに向上させる主成分であるが、0. 5%未満では強度が低く、4. 0%を超えると加工性が低下するためである。

【0009】 SiはNiとともにあまり導電性を下げず、強度を向上させる効果の他に、耐マイグレーション性を向上させる効果があるが、その含有量を0. 1~1. 0%とする理由は、0. 1%未満ではそれらの効果がなく、1. 0%を越えると導電性が著しく低下するためである。

【0010】 Mg含有量を0. 01~0. 1%とする理由は、Mgは応力緩和特性を向上させるが、めっきの耐熱剥離性を劣化させる成分であり、0. 01%未満ではS、Oを規定しても応力緩和特性を改善する事ができず、0. 1%を超えるとめっきの耐熱剥離性が低下するためである。

【0011】 S含有量を0. 0015%以下とする理由は、Mg含有量を低くし、めっきの耐熱剥離性を改善しながら、さらに応力緩和特性も良好にするには、S含有量が非常に重要な影響を及ぼすことがわかつたためであり、Sが0. 0015%を超えて存在すると、Mgが多量に硫化物となって材料中に分散され、応力緩和特性が改善されないばかりでなく、Mg含有量が低くてもめっきの耐熱剥離性が劣化するとともに、めっき品を加熱するとしみ、ふくれといった不良が発生するようになるた

めである。O含有量を0.0015%以下とする理由も、Sとまったく同様であり、Mgが酸化物となり、応力緩和特性が改善されないばかりでなく、めっきの耐熱剥離性が劣化するとともに、めっき品を加熱するとき、ふくれといった不良が発生するためである。

【0012】すなわち、S、Oの含有量をともに0.0015%以下とする事により始めてMg含有量を低くしても応力緩和特性を改善でき、かつ低くする事によりめっきの耐熱剥離性を改善できることとなった。

【0013】さらには少量のMgでもめっきの耐熱剥離性並びにめっきのしみ、ふくれを防止するにはS、Oの含有量の規定がキーポイントである事が判明した。

【0014】P、Bその他の副成分の含有量を0.005~1.0%とする理由は、副成分の添加は強度を改善するが、0.005%未満ではその効果がなく、1.0%を超えると加工性が低下するとともに導電性が著しく低下するためである。

【0015】Zn含有量を0.01~1.5%とする理由は、Znを添加することにより、めっきの耐熱剥離性が向上するとともに耐マイグレーション性が向上し、コストも低減していくが、0.01%未満ではその効果がな

く、1.5%を超えると応力腐食割れ感受性が急激に高くなるためである。

#### 【0016】

【実施例】次に実施例並びに比較例について説明する。表1は試験をした銅合金の成分組成である。これらの組成の銅合金を大気中で溶解鋳造し、30mm t × 60mm w × 120mm l の大きさのインゴットを得た。これらのインゴットを片面3mm面削し表面欠陥を機械的に除去した後、800~950°Cの温度で2時間加熱後熱間圧延により6mm t の厚さに仕上げた。酸洗し表面のスケールを除去した後0.5mm t の厚さまで冷間圧延した。その後800~900°Cの温度で5~10分間溶体化処理後水焼入れを行った。なお、この溶体化処理後の結晶粒度は10μmに調整した。そして0.3mm t までの仕上げ冷間圧延後、400~500°Cの温度で1~7時間の時効処理を最大強度が得られる条件で行い、最後は#1200エメリー紙により表面研磨し、スケル等の表面欠陥を除去し供試材とした。

#### 【0017】

【表1】

		化 学 組 成 (重量%)							
		Cu	N i	S i	M g	S	O	Z n	副成分
本 堯 明 合 金	1	残	2.25	0.55	0.026	0.0008	0.0007	-	-
	2	残	3.67	0.97	0.047	0.0010	0.0008	-	Co : 0.23
	3	残	1.87	0.43	0.028	0.0010	0.0014	-	Cr : 0.12, Zr : 0.09
	4	残	2.71	0.60	0.098	0.0004	0.0007	-	Ti : 0.27, Al : 0.65
	5	残	3.50	0.80	0.049	0.0012	0.0012	-	Sn : 0.35, P : 0.007
	6	残	0.84	0.19	0.050	0.0012	0.0014	7.30	B : 0.008, Al : 0.60
	7	残	3.62	0.93	0.049	0.0011	0.0005	0.92	-
	8	残	1.41	0.35	0.085	0.0010	0.0013	9.80	Fe : 0.34, Ti : 0.06
	9	残	2.85	0.75	0.067	0.0008	0.0006	1.82	-
	10	残	2.51	0.61	0.038	0.0011	0.0013	0.37	In : 0.08, As : 0.007
	11	残	1.29	0.33	0.022	0.0005	0.0009	3.16	Mn : 0.51

比 較 合 金	12	残	5.38	0.86	0.054	0.0007	0.0009	-	-
	13	残	3.10	1.13	0.092	0.0073	0.0013	1.54	-
	14	残	3.19	0.75	0.003	0.0005	0.0005	18.9	Sn : 0.53, P : 0.024
	15	残	2.54	0.68	0.33	0.0006	0.0012	5.10	-
	16	残	0.38	0.12	0.015	0.0009	0.0026	-	Cr : 0.13
	17	残	0.44	0.38	0.46	0.0012	0.0014	-	Fe : 0.16, P : 0.031
	18	残	1.96	0.45	0.051	0.0025	0.0013	26.8	-
	19	残	2.89	0.69	-	0.0011	0.0014	7.43	-
	20	残	1.93	0.52	0.038	0.0032	0.0019	1.15	Sn : 2.32
	21	残	1.40	0.08	0.076	0.0006	0.0008	1.42	-

【0018】供試材について引張強さ、伸び、導電率、応力緩和特性、錫めっき耐熱剥離性、銀めっき性、耐応力腐食割れ性を試験した。引張強さ、伸びはJIS13B引張試験片を用い引張試験を行い測定した。導電率は10mmw×100mmの試験片に加工後四端子法により20°Cにて電気抵抗を測定し、導電率に換算した。応力緩和特性は図1の様に10mmw×100mmに加工した板厚0.3mmの試験片に標点距離1=50mmで高さy<sub>0</sub>=20mmの曲げ応力を負荷し、150°Cにて1000時間加熱後の図2に示す永久変形量(高さ)yを測定し応力緩和率{[y(mm)/y<sub>0</sub>(mm)]×100(%)}を算出した。錫めっき耐熱剥離性は供試材に0.5~0.8μmの錫下地めっきを施した後、1~1.5μmの錫を電気めっきした後加熱リフロー処理したものについて10mmw×100mmに切断後150°Cにて所定時間(100時間毎)加熱し、曲げ半径0.3mm(=板厚)で片側の90°曲げを往復1回行い、20倍の視野で表裏面の曲げ部近傍を観察しめっき剥離の有無を確認した。銀めっき性は供試材に銅フラ

ッショめっきを下地として銀めっきを1μm施したものについて450°Cで2分間加熱後1470mm<sup>2</sup>(7mm□×30個)の領域についてふくれの数を計測した。耐応力腐食割れ性は12.5mmw×150mmに加工した供試材をループ状に固定したまま室内で12時間放置後、14%アンモニア水を2リットル含有する容積10リットルのデシケータ中に放置し、目視にて割れ発生の有無を調べ割れ発生までの時間にて評価した。耐マイグレーション性は供試材を10mmw×100mmに加工し、図3のようく2枚1組でセットし、図4の様に水道水(300ml)中に浸漬した。次にこれら2枚の供試材間に14Vの直流電圧を印加し、経過時間に対する電流値の変化を測定した。この結果の代表例を図5に示す。そして耐マイグレーション性の評価は電流値が1.0Aになるまでの時間(図5中矢印)を行った。これらの評価結果を表2に示す。

【0019】

【表2】

		引張強さ(N/mm <sup>2</sup> )	伸び(%)	導電率(% IACS)	応力緩和率(%)	錫めっき耐熱剥離性(hr)	銀めっき性(ふくれの数)	耐応力腐食割れ性(hr)	耐マイグレーショング性(min)
比 較 合 金	1	683	7.9	49	16	600	0	>500	530
	2	741	5.3	41	15	500	0	>500	700
	3	675	8.9	49	16	700	0	>500	500
	4	717	6.3	42	10	600	0	>500	570
	5	724	5.2	37	15	500	0	>500	620
	6	534	13.3	40	16	>1000	0	400	420
	7	716	6.5	45	14	>1000	0	>500	720
	8	642	5.2	42	13	>1000	0	400	600
	9	698	8.4	43	14	>1000	0	>500	640
	10	698	7.8	45	16	>1000	0	>500	570
	11	611	11.1	42	17	>1000	0	>500	500
比 較 合 金	12	836	2.1	39	15	>1000	0	>500	680
	13	704	6.6	29	21	100	67	>500	830
	14	735	4.4	23	24	>1000	0	50	790
	15	691	4.6	41	9	100	0	400	690
	16	454	17.6	60	22	300	4	>500	350
	17	643	10.2	53	10	100	0	>500	470
	18	657	9.3	19	21	>1000	3	10	800
	19	698	6.1	43	23	>1000	0	>500	670
	20	729	5.9	37	24	400	10	>500	520
	21	480	22.8	52	11	>1000	0	>500	200

【0020】この表から本発明合金は良好な強度、導電性を有し、応力緩和特性も良好であり、錫めっき耐熱剥離性、銀めっき性といった表面品質も非常に良好であることがわかる。

離性、銀めっき性といった表面品質も非常に良好であり、また耐応力腐食割れ性も良好であることがわかる。

【0021】これらに反し比較合金については、No. 12はNi量が高いため、強度は高いものの伸びが低く、加工性があまり良好ではない。No. 13はSi量、S量が高いため、導電性が低く、応力緩和特性も悪く、錫めっき耐熱剥離性、銀めっき性といった表面品質も悪い。No. 14はMg量が低く、Zn量が多い例であるが、Mg量が低いため応力緩和特性があまり良好ではなく、Zn量が多い例で導電性が低く、耐応力腐食割れ性も悪い。No. 15、17はMg量が多い例だが、応力緩和特性は良好であるが、錫めっき耐熱剥離性が悪い。No. 16はNi量が低くO(酸素)量が高いため、十分な強度は得られず、応力緩和特性、錫めっき耐熱剥離性、銀めっき性が悪い。

【0022】No. 18はS量、Zn量が多いため、応力緩和特性、銀めっき性、耐応力腐食割れ性が悪い。No. 19はMgを添加しない例だが応力緩和特性があまり良好ではない。

【0023】No. 20はO、S量が高いため、応力緩和特性、錫めっき耐熱剥離性、銀めっき性が悪い。No. 21はSi量が少ないため、十分な強度が得られず、耐マイグレーション性も悪い。

【0024】以上説明したように本発明合金はCu-Ni-Si-Mg系合金のO、S量を規定し、Znを添加し、さらにP、B、As、Fe、Co、Cr、Al、Sn、Ti、Zr、In、Mnのうち1種又は2種以上を添加することにより、高強度、高導電でしかも応力緩和特性も良好で、めっき耐熱剥離性、銀めっき性も良好で耐応力腐食割れ性も良好なものである。

i - Si - Mg系合金のO、S量を規定し、Znを添加し、さらにP、B、As、Fe、Co、Cr、Al、Sn、Ti、Zr、In、Mnのうち1種又は2種以上を添加することにより、高強度、高導電でしかも応力緩和特性も良好で、めっき耐熱剥離性、銀めっき性も良好で耐応力腐食割れ性も良好なものである。

#### 【0025】

【発明の効果】本発明合金は高強度、高導電で応力緩和特性、めっき耐熱剥離性、銀めっき性、耐応力腐食割れ性が良好な銅合金であって、コネクター、リレー、スイッチ等広く電子部品分野で使用されるべき銅合金である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】応力緩和特性試験法の説明図である。

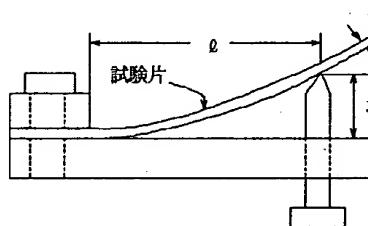
【図2】応力緩和特性試験の永久変形量についての説明図である。

【図3】耐マイグレーション性試験供試材の説明図である。

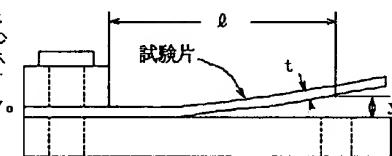
【図4】耐マイグレーション性試験の説明図である。

【図5】耐マイグレーション性試験における経過時間に対する電流値変化を示すグラフである。

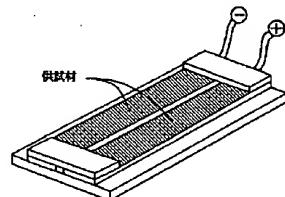
【図1】



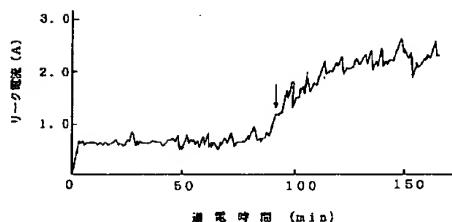
【図2】



【図3】



【図5】



【図4】

